

L8 ANSWER 13 OF 14 CAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS
 AN 1985:108261 CAPLUS
 DN 102:108261
 TI Pyridylmethyl derivatives as pesticides
 PA Katsuta, Sumio, Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 13 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 FAN.CNT 1

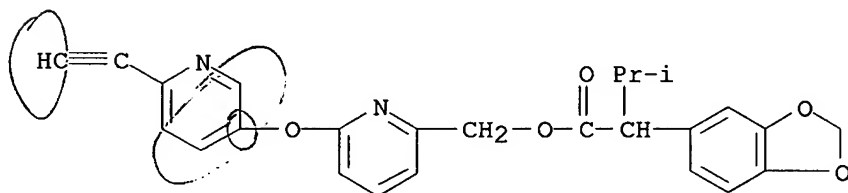
	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 59152303	A2	19840831	JP 1983-24389	19830216
	JP 03026162	B4	19910410		

AB Pyridylmethyl derivs. are pesticides. Thus, 0.2% 3'-(4'-pyridyloxy)-.alpha.'-cyano-2-pyridylmethyl 2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate [94337-43-6] in kerosine controlled houseflies by 100% in 24 h. Syntheses of the derivs. are described.

IT **94337-57-2P 94337-80-1P 94337-88-9P**
94337-95-8P 94338-07-5P
 RL: AGR (Agricultural use); BAC (Biological activity or effector, except adverse); BSU (Biological study, unclassified); SPN (Synthetic preparation); BIOL (Biological study); PREP (Preparation); USES (Uses) (prepn. and pesticidal activity of)

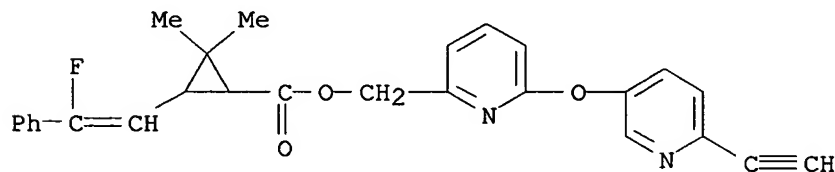
RN 94337-57-2 CAPLUS

CN 1,3-Benzodioxole-5-acetic acid, .alpha.-(1-methylethyl)-, [6-[(6-ethynyl-3-pyridinyl)oxy]-2-pyridinyl]methyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)



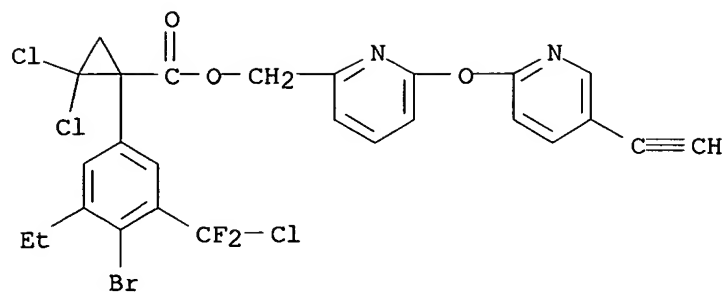
RN 94337-80-1 CAPLUS

CN Cyclopropanecarboxylic acid, 3-(2-fluoro-2-phenylethenyl)-2,2-dimethyl-, [6-[(6-ethynyl-3-pyridinyl)oxy]-2-pyridinyl]methyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)



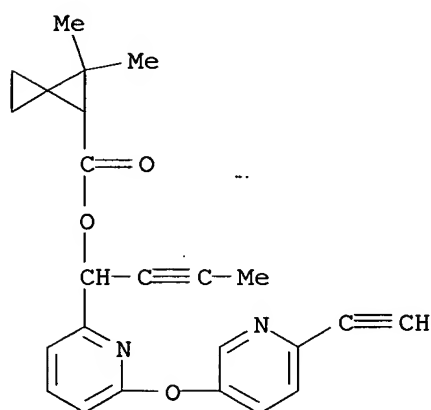
RN 94337-88-9 CAPLUS

CN Cyclopropanecarboxylic acid, 1-[4-bromo-3-(chlorodifluoromethyl)-5-ethylphenyl]-2,2-dichloro-, [6-[(5-ethynyl-2-pyridinyl)oxy]-2-pyridinyl]methyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)



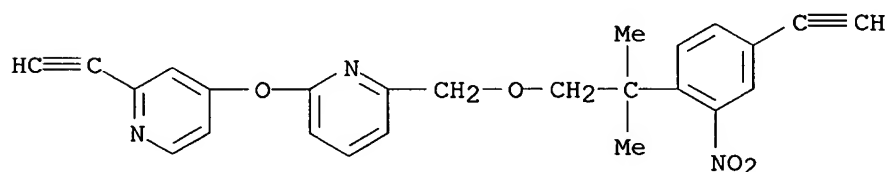
RN 94337-95-8 CAPLUS

CN Spiro[2.2]pentanecarboxylic acid, 2,2-dimethyl-, 1-[6-[(6-ethynyl-3-pyridinyl)oxy]-2-pyridinyl]-2-butynyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)



RN 94338-07-5 CAPLUS

CN Pyridine, 2-ethynyl-4-[[6-[[2-(4-ethynyl-2-nitrophenyl)-2-methylpropoxy]methyl]-2-pyridinyl]oxy]- (9CI) (CA INDEX NAME)



⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-152303

⑤ Int. Cl.³
A 01 N 53/00
43/40

識別記号
1 0 4
1 0 1

庁内整理番号
7731-4H
7215-4H

④ 公開 昭和59年(1984)8月31日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 13 頁)

④ 新規ピリジルメチル誘導体を含む殺虫剤
殺ダニ剤及びその製造法

② 特 願 昭58-24389

② 出 願 昭58(1983)2月16日

⑦ 発 明 者 勝田純郎
西宮市上甲東園2丁目10番10号

⑦ 発 明 者 広部肇

豊中市岡町北2丁目12番23号

⑦ 発 明 者 南手良裕

豊中市蛍池北町2-5-10 蛍池
スカイハイツ102号

⑦ 出 願 人 勝田純郎

西宮市上甲東園2丁目10番10号

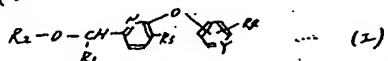
明 細 書

1. 発明の名称

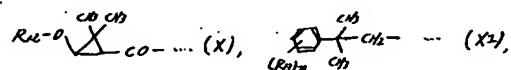
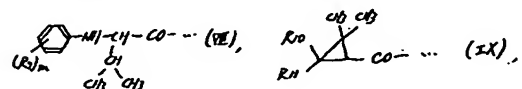
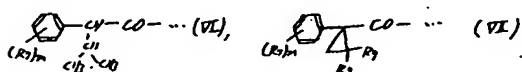
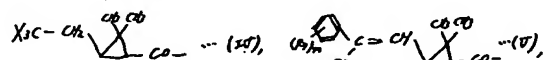
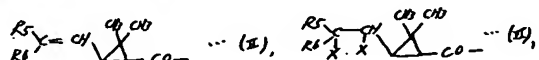
新規ピリジルメチル誘導体を含む殺虫剤、
殺ダニ剤、及びその製造法。

2. 特許請求の範囲

ⅴ) 一般式



(式中、R₁は水素原子、シアノ基、エチニル基、
メチル基又はハロゲン原子であり、R₂は
一般式(Ⅱ)、(Ⅲ)、(Ⅳ)、(Ⅴ)、(Ⅵ)、(Ⅶ)、(Ⅷ)、(Ⅸ)、(Ⅹ)又は(Ⅺ)で
表わされる基を表す。



ここに、R₅, R₆は同一又は相異なる、メチル
基、ハロゲン原子又はハロメチル基を表わす
が、R₅, R₆が一緒になって \square , \square の環を形
成していてもよい。Xはハロゲン原子を、
nは1以上の整数を表す。R₇は水素原子、ハ
ロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキ
シ基、低級アルキルチオ基、低級ハロアルキ
ル基、低級ハロアルコキシ基、低級ハロアル
キルチオ基又はメチレノジオキソ基を表わす。
R₈は水素原子、メチル基、ハロゲン原子又は
シアノ基を表し、R₉はメチル基、フルオロ原
子又はクロロ原子を表す。R₁₀はメチル基又は
フルオロ原子であり、R₁₁はメチル基、フルオロ原
子、メトキシ基又はメトキシメチル基を表わ
す。なおR₁₀とR₁₁が一緒になってエチレン、ト
リメチレン、テトラメチレン環を形成する場合
を含む。R₁₂は炭素数が1-6のアシルキ
ル基、ハロアルキル基又はハロゲン原子、X

ケル基あるいはトリフルオロメチル基を置換されてもよいフェニル基を示す。R₂は、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルオキシ基、低級ハロアルキル基、低級ハロアルコキシ基、フェニル基、エチニル基、ニトリル基又はニトロ基を示す。

Yは窒素原子又はメチン基を表わすが、R₂が一般式(Ⅱ),(Ⅲ),(Ⅳ),(Ⅴ),(Ⅵ),(Ⅶ),(Ⅷ),(Ⅸ),(Ⅹ)の場合、

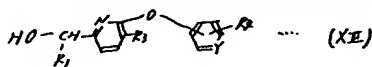
Yは窒素原子の対を示す。R₂は水素原子又はフッ素原子であり、R₂は水素原子、ハロゲン原子、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基又はエチニル基を表わす。) 下示されるビリジルメチン誘導体を含有することと特許とする。換言す。一般式(Ⅺ)。

(Ⅺ) 一般式

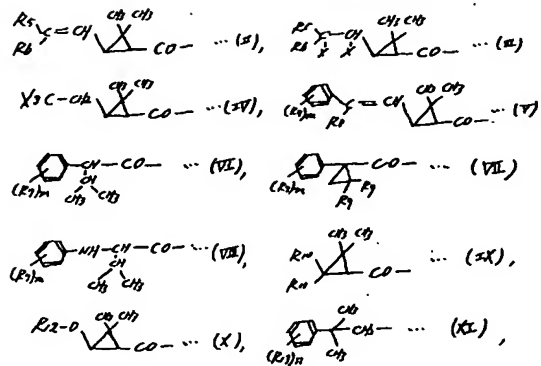


(式中、R₂は一般式(Ⅱ),(Ⅲ),(Ⅳ),(Ⅴ),(Ⅵ),(Ⅶ),(Ⅷ),(Ⅸ),(Ⅹ)又は(Ⅺ)で表わされる基を示す。

又はフロル原子を示す。R₂はメチル基又はフロル原子であり、R₂はメチル基、フロル原子、メトキシ基又はメトキシメチル基を表わす。なおR₂が一般式(Ⅱ)に於てエチレン、トリメチレン、テトラメチレン鎖を形成する場合を含む。R₂は炭素数が1~6のアルキル基、ハロアルキル基又はハロゲン原子、メチル基あるいはトリフルオロメチル基を置換されてもよいフェニル基を示す。R₂は、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルオキシ基、低級ハロアルキル基、低級ハロアルコキシ基、フェニル基、エチニル基、ニトリル基又はニトロ基を示す。) 下示されるカルボン酸あるいはアルコール又はその反応性誘導体と一般式

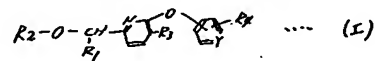


(式中、R₁は水素原子、シアノ基、エチニル基、メチル基又は1-プロピニル基を示す。Yは窒素原子又はメチン基を表わすが、R₂が一般



に於て、R₁, R₂は同一又は相異なる、メチル基、ハロゲン原子又はハロメチル基を表わすが、R₁, R₂が一般式(Ⅱ)に於て、 \square , \square の環を形成していてもよい。Xはハロゲン原子を、mは1~3の整数を示す。R₂は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルオキシ基、低級ハロアルキル基、低級ハロアルコキシ基、低級ハロアルキルオキシ基又はメチレンジオキシ基を表わす。R₂は水素原子、メチル基、ハロゲン原子又はシアノ基を示す。R₂はメチル基、フルオロ原

素(Ⅻ),(Ⅻ),(Ⅻ),(Ⅻ),(Ⅻ),(Ⅻ),(Ⅻ),(Ⅻ),(Ⅻ)の場合、Yは窒素原子の対を示す。R₂は水素原子又はフッ素原子であり、R₂は水素原子、ハロゲン原子、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基又はエチニル基を表わす。) 下示されるアルコール又はその反応性誘導体とを反応させることと特許とする一般式

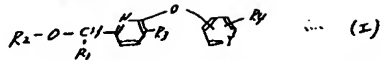


(に於て、R₁, R₂, R₃, R₄, Yは前述と同じ意味を表わす。) 下示されるビリジルメチン誘導体を含有することと特許とする特許請求の範囲(1)項記載の換言。換言す。一般式(Ⅺ)。

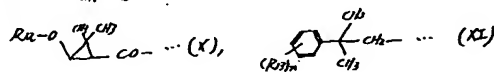
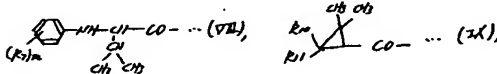
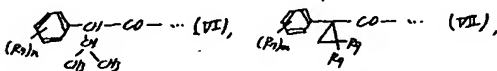
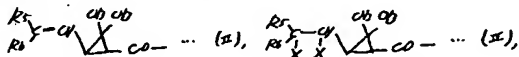
(3)補助例としてビリスロイド用薬剤を含有することと特許とする特許請求の範囲(1)項記載の換言。換言す。一般式(Ⅺ)。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式



(式中、 R_1 は水素原子、シアノ基、エチニル基、メチル基又はノプロビニル基であり、 R_2 は一般式(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(IX)、(X)又は(XI)で表わされる基を示す。



ここに、 R_5, R_6 は同一又は相異なる、メチル基、ハロゲン原子又はハロメチル基を表わす。また、 R_7, R_8 が一緒になって、 \square 、 \square の環を形成していてもよい。Xはハロゲン原子を、

口基を表す。

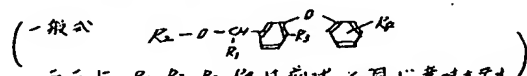
Yは窒素原子又はメチン基を表わすが、 R_2 が一般式(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(IX)、(X)の場合にはYは窒素原子のみである。また、 R_2 は水素原子又はフッ素原子であり、 R_3 は水素原子、ハロゲン原子、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基又はエチニル基を表わす。)と表わされる新規ビジメチル誘導体も有効成分として含有することを特徴とする殺虫、殺菌、殺菌剤及びその製造法に関する。

従来、有機リン剤、あるいはカーバメート系殺虫剤が農薬の主流として、農作物の虫害防止に寄与して来たが、近年、これらの農薬に対する抵抗性の発達は著しく、又環境汚染性の故に新しいタイプの殺虫剤の創出が切望されている。最近、天然の殺虫成分であるピリトリンの化学構造を改変し、その誘導体の研究が広く進められ、これらの化合物は、透初期性であること、低毒性であること、あるいは有機リン剤、カーバメート系殺虫剤に比

ては1/3の毒性を示す。R₁は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級ハロアルキル基、低級ハロアルコキシ基、低級ハロアルチオ基又はメチレンチオキシ基を表わす。R₂は水素原子、メチル基、ハロゲン原子又はシアノ基であり、R₃はメチル基、フェニル基又はフロニル基を示す。R₅はメチル基又はフロニル基であり、R₆はメチル基、フロニル基、メトキシ基又はメトキシメチル基を表わす。なおR₇とR₈が一緒になってエチレン、トリメチレン、テトラメチレン鎖を形成する場合もある。R₉は炭素数1~6のアシル基、ハロアルキル基又はハロゲン原子、メチル基あるいはトリフルオロメチル基に置換されておけるフェニル基を示す。R₁₀は、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級ハロアルコキシ基、低級ハロアルチオ基、フェニル基、エチニル基、ニトリル基又はニト

基であることから、既知殺虫剤に替わらるべくして期待され、いくつかは既に農業用、家庭用、防疫用として広く実用に供されている。今日まで、²⁴⁹ピレスロイド剤に対する抵抗性の発達は困難なものとされ、事実、実際の防除面で問題となった例は少ないが、虫が種の存続の場を示すし、また、その為、抵抗性の発達の可能性を前提として対処するのが必要と見られる。

そこで本発明者らは、現在広く実用に供されている代表的なピレスロイド

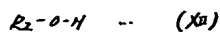


ここに、 R_1, R_2, R_3, R_4 は前述と同じ意味である。

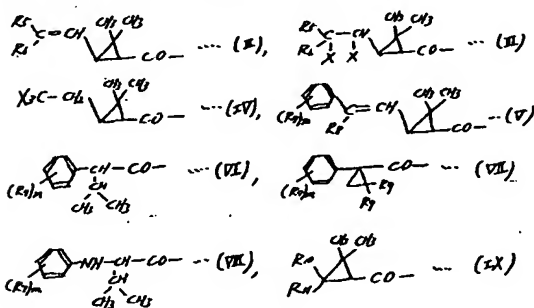
これに特異的抵抗性の発達を防止する場合、これに代替される有効なピレスロイド剤を探索すべく研究を開始した。そして、実験室レベルで幾度代にわたって淘汰され感受性が低下した誘導体を用いて、鋭意研究も経たず結果、一般式(II)で表わされる化合物の如く、ベンゾジメチレンのかわりにビジメチレンを導入したものが

他抗酸薬虫として感受性薬虫と同様、高い殺虫力をも有する一方、温血動物及び昆虫類に対する毒性が非常に低いことを発見し、本発明を完成した。なお、1個より2個、3個の環を導入する方法より、好適な殺虫剤に有効であることが明らかとなった。

本発明で有効成分として用いられる式(II)で表わされる化合物は、エステルあるいはエーテル製造の一般方法に準じて一般式



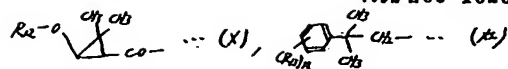
(式中、 R_2 は一般式(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)、又は(XI)で表わされる基を表す。



メチル基あるいはトリフルオロメチル基で置換されておけるフェニル基を表す。 R_2 は、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルケオ基、低級ハロアルキル基、低級ハロアルコキシ基、フルオロ基、エチニル基、ニトリル基又はニトロ基を表す。)で表わされるカルボン酸あるいはアルコール又はその反応性誘導体と一般式

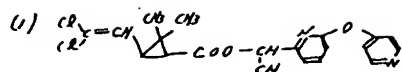


(式中、 R_2 は水素原子、シアル基、エチニル基、メチル基又は1-アロピニル基を表す。 Y は窒素原子又はメチン基を表す。また、 R_2 が一般式(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)の場合、 Y は窒素原子の形を表す。 R_2 は水素原子又はフッ素原子であり、 R_2 は水素原子、ハロゲン原子、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基又はエチニル基を表す。)で表わされるアルコール又はその反応性誘導体とを反応させることによって調製する。カルボン酸の

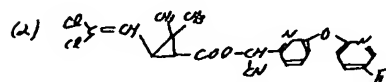


に、 R_2, R_3 は同一又は相異なる、メチル基、ハロゲン原子、又はハロメチル基を表す。また、 R_2, R_3 が一緒になって、 \square 、 \square の環を形成していてもよい。 X はハロゲン原子、 n は1~3の整数を表す。 R_3 は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルケオ基、低級ハロアルキル基、低級ハロアルコキシ基、低級ハロアルコキシ基又はメチレンジケオ基を表す。 R_4 は水素原子、メチル基、ハロゲン原子又はシアル基を表す。 R_5 はメチル基、フルオロ原子、又はフロロ原子を表す。 R_6 はメチル基、又はフロロ原子であり、 R_7 はメチル基、フロロ原子、メトキシ基又はメトキシメチル基を表す。なお、 R_2 と R_3 が一緒になってエチレン、トリメチレン、テトラメチレン鎖を形成する場合も含まれる。 R_8 は炭素数1~6のアルキル基、ハロアルキル基又はハロゲン原子、

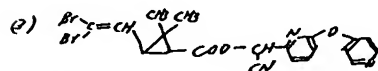
反応性誘導体としては例えば酸ハライド、酸無水物、低級アルキルエステル、アセリ金属塩を比較おける。アルコールの反応性誘導体としては例えばクロライド、アロマイド、 β -トルエンスルホン酸エステルなどがある。反応は通常の溶媒中で必要により触媒剤または触媒として有機物を好適に用いる。また、酸の存在下により加圧下で行われる。一般式(II)の酸成分に、一般式(III)、(X)及び一般式(XI)で R_2, R_3 が共にメチル基である場合以外は、少なくとも1個の不斉炭素が存在し、通常の合成法で得られるものはこれらの混合物であり、これらの各々を分離して本発明に含める。なおアルコキシ成分に不斉炭素が存在する場合も同様である。上記式(II)で表わされる化合物の代表例を表せば次の通りであるが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。



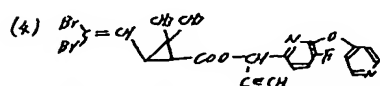
3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン 2,2-ジメチル
3-(2,2-ジプロピル)エチルプロパノイル酸エステル
mp 156.85



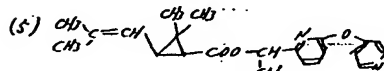
3'-(4-ブチル-2-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン 2,2-ジメチル
3-(2,2-ジプロピル)エチルプロパノイル酸エステル
mp 156.48



3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン 2,2-ジメチル
3-(2,2-ジプロピル)エチルプロパノイル酸エステル
mp 158.13



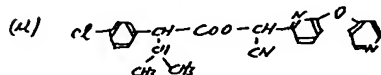
3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン 2,2-ジメチル
3-(2,2-ジプロピル)エチルプロパノイル酸エステル
mp 158.20



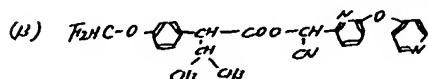
3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン 2,2-ジメチル
3-(2,2-ジプロピル)エチルプロパノイル酸エステル
mp 155.67



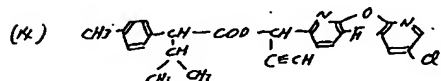
3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン 2,2-ジメチル
3-(2-シア)-2-(4-ブチル)エチルプロパノイル酸エステル
mp 158.11



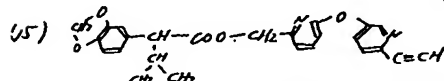
3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン α-(4-
プロピル)イソブチル
mp 156.48



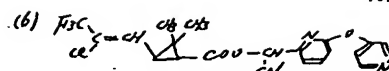
3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン α-(4-
プロピル)イソブチル
mp 156.09



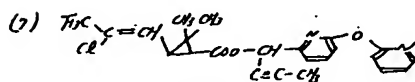
3'-(4-ブチル-2-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン α-(4-
ブチル)イソブチル
mp 157.25



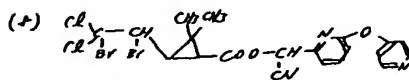
3'-(4-ブチル-2-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン α-(4-
ブチル)イソブチル
mp 157.51



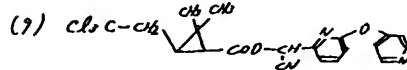
3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン 2,2-ジメチル
3-(2-ブチル-2-トリプロピル)エチルプロパノイル酸エステル
mp 156.81



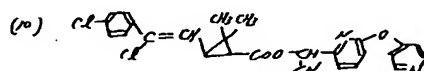
3'-(2-ビリジンチン)-α'-(1-プロピル)-2'-ビリジンチン 2,2-ジメチル
3-(2-ブチル-2-トリプロピル)エチルプロパノイル酸エステル
mp 157.04



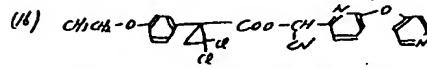
3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン 2,2-ジメチル
3-(1,2-ジブチル-2,2-ジプロピル)エチルプロパノイル酸エステル
mp 157.29



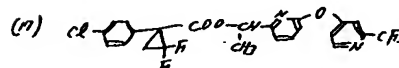
3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン 2,2-ジメチル
3-(2,2,2-トリプロピル)エチルプロパノイル酸エステル
mp 157.50



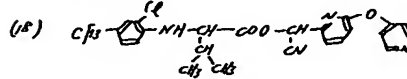
3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン 2,2-ジメチル
3-{2-ブチル-2-(4-ブチル)エチル}エチルプロパノイル酸エステル
mp 158.07



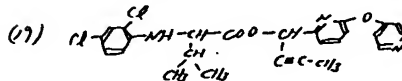
3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン 3-(4-
エチル)エチル-2,2-ジプロピルエチルプロパノイル酸エステル
mp 158.26



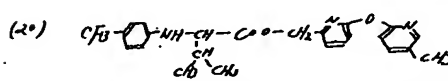
3'-(3-トリプロピル-4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン 1-(4-
ブチル)-2,2-ジプロピルエチルプロパノイル酸エステル
mp 158.66



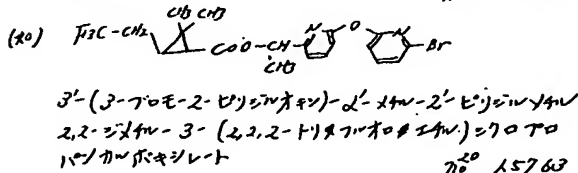
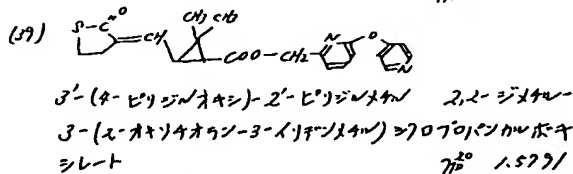
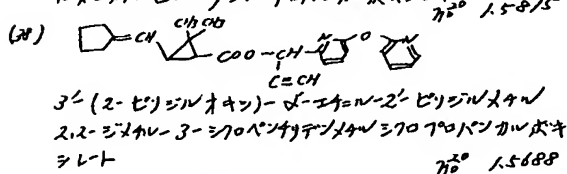
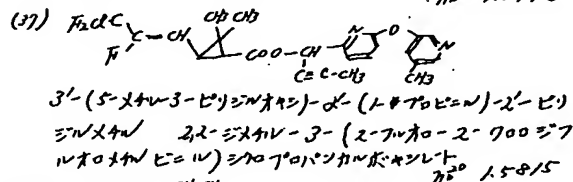
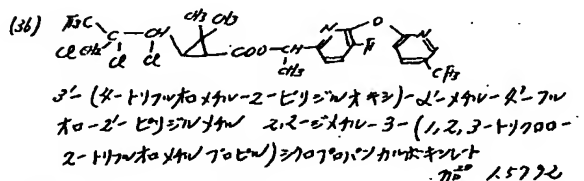
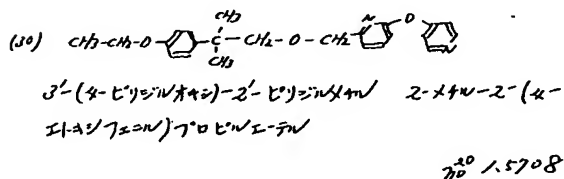
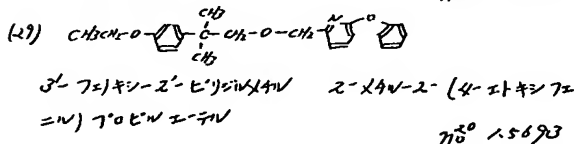
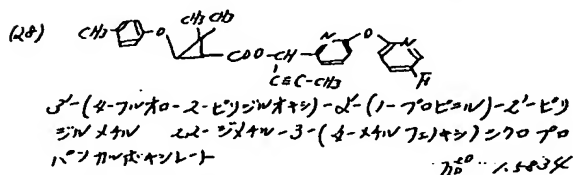
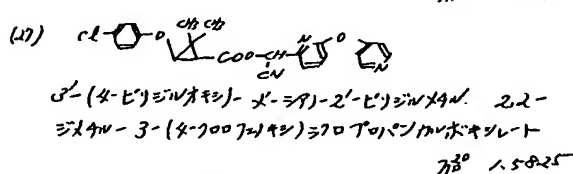
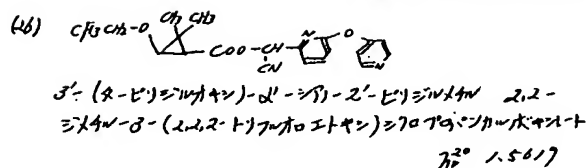
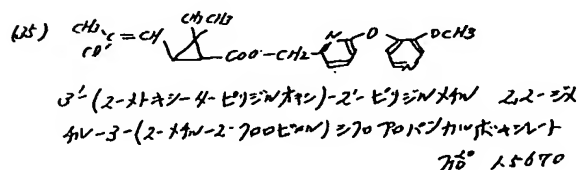
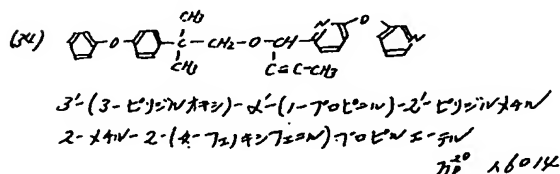
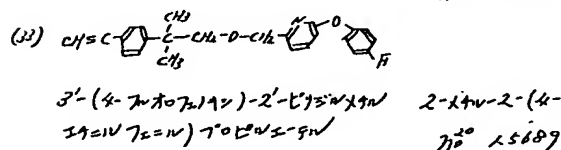
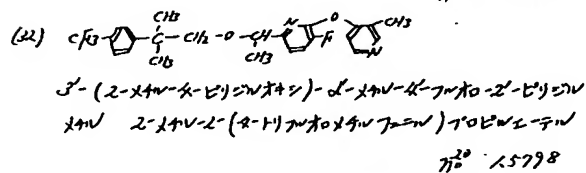
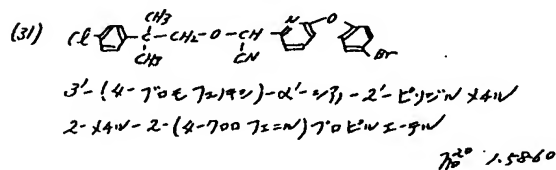
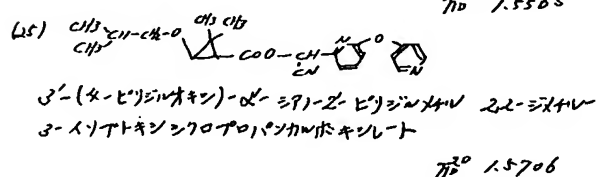
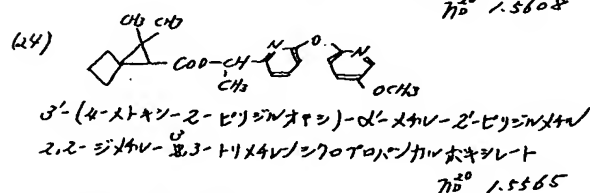
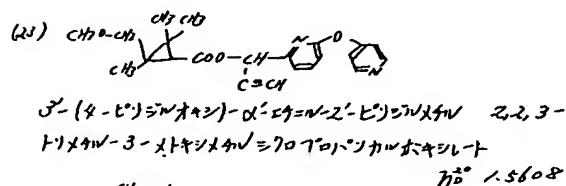
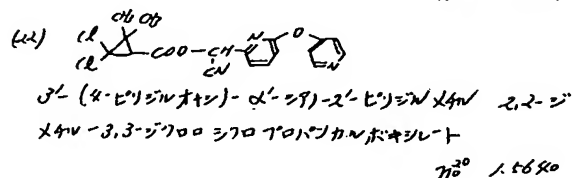
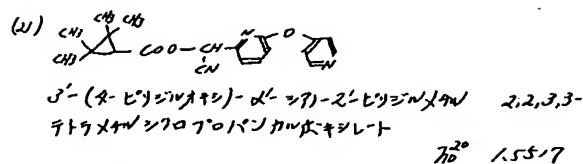
3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン α-(2-
ブチル-4-トリプロピル)イソブチル
mp 158.22

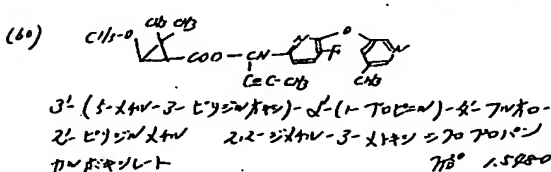
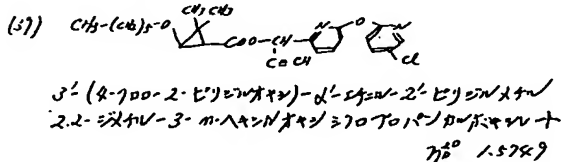
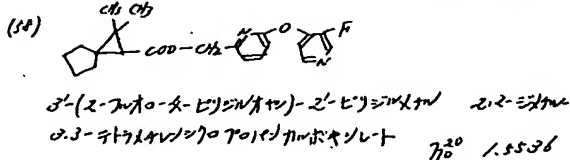
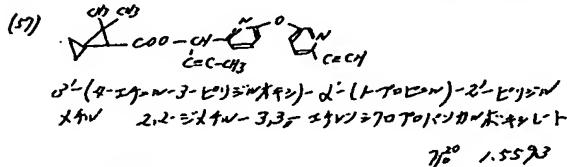
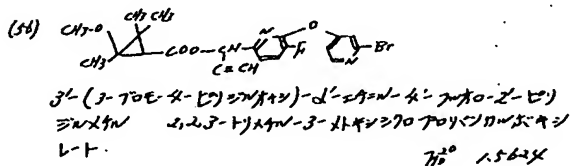
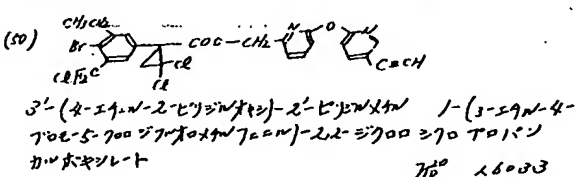
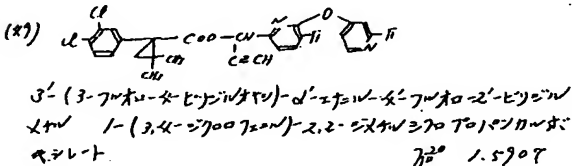
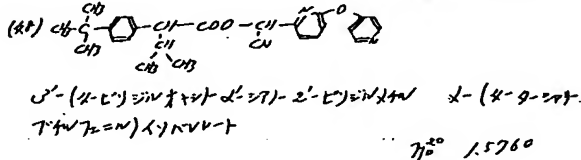
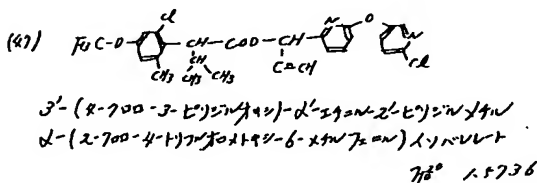
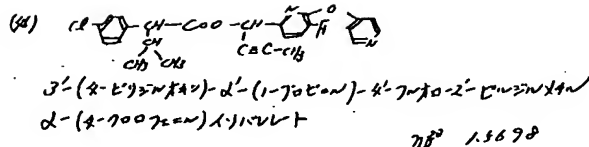
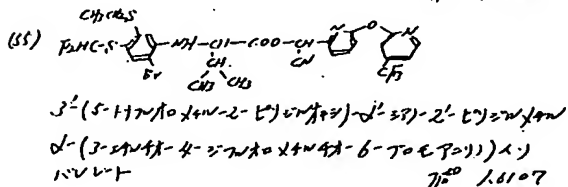
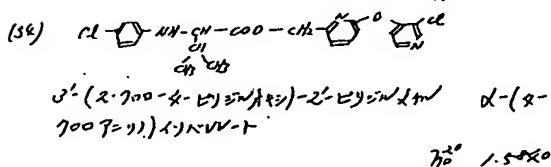
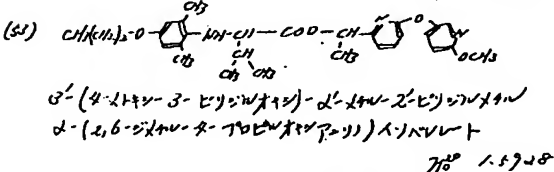
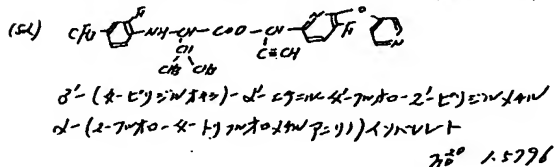
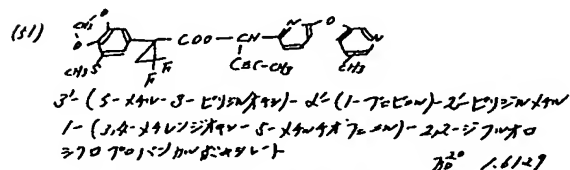
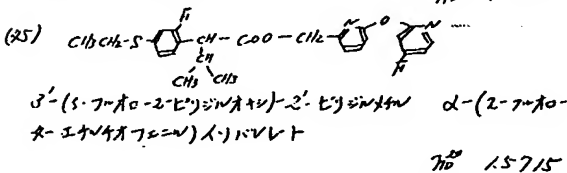
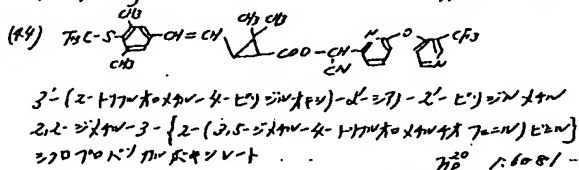
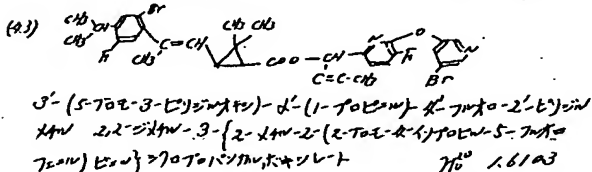
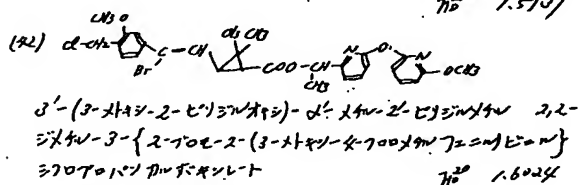
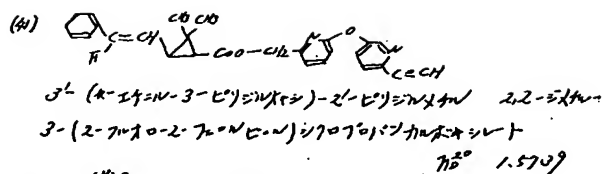


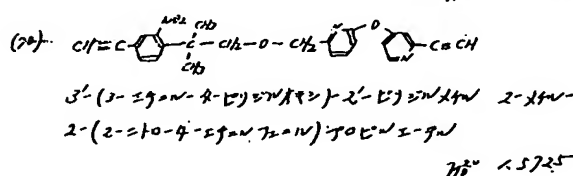
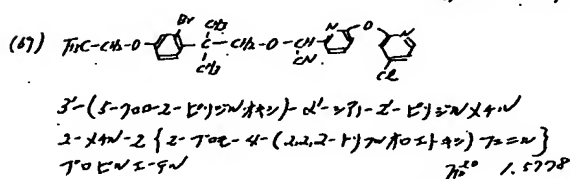
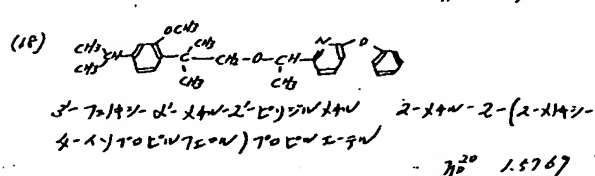
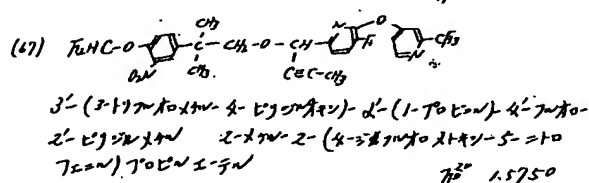
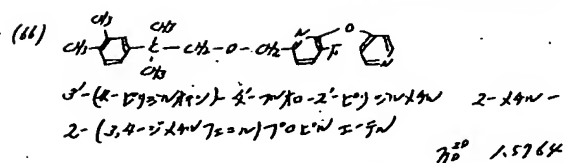
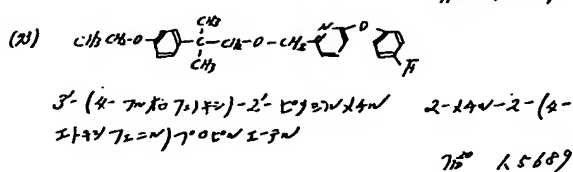
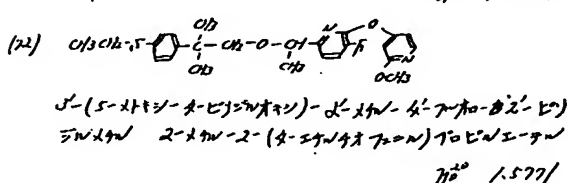
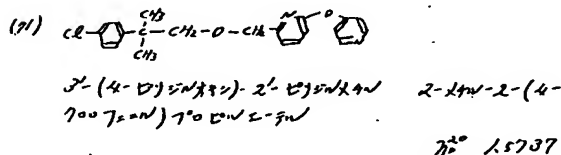
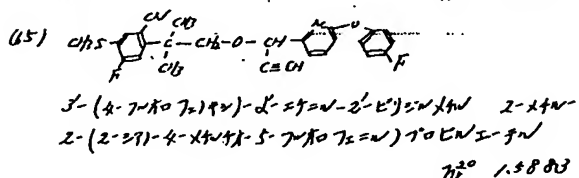
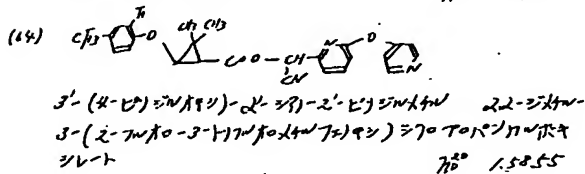
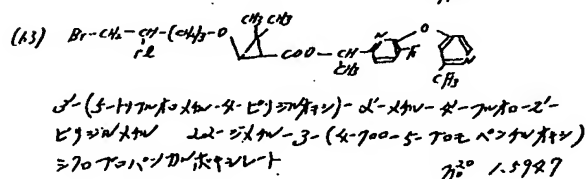
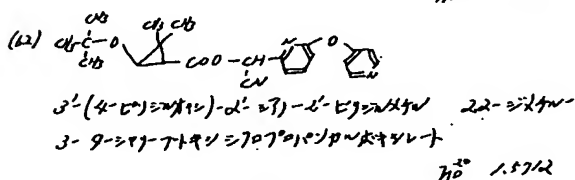
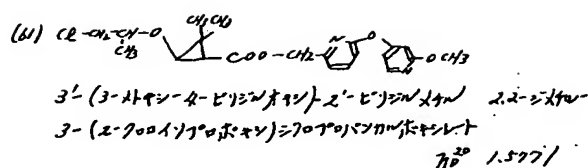
3'-(4-ビリジンチン)-α'-(1-プロピル)-2'-ビリジンチン α-(2,4-
ジブチル)イソブチル
mp 157.94



3'-(4-ブチル-2-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン α-(4-
トリプロピル)イソブチル
mp 157.81







本発明の殺虫、殺ダニ剤で有効成分として用いる化合物は新規化合物であり、常温下固体または液体であり有機溶剤一般に易溶である。従って散布用殺虫剤としては、乳剤、油剤、粉剤、水和剤、エマルジョン剤などとして用いることが可能である。又、本発明の化合物は蒸気と混合して蚊取線香の如き家庭用殺虫剤として使用することも可能である。又、この有効成分を適当な有機溶剤に溶解して台紙に浸すことも通常の溶剤に溶かし適当な加剤体によって如組態させたかゝる電氣蚊取り線香を使用する場合も蚊取線香として用いることが可能である。なお本発明の化合物は従来のピレスロイドに比べて毒性が低く、しかも殺虫スベリトルが広いこと、低毒性であること、安定であることから、従来の有機リン剤、有機硫黄系殺虫剤に替わる農薬用殺虫剤として使用することも可能である。本発明の殺虫、殺ダニ剤の用途として、ハエ、蚊、フナエリ等の衛生害虫をはじめ、有機リン剤、カーバメート

剤抵抗性ツマゲロコバイ、ウンカ類、ニ
カメイチュウ、カメムシ類、ヨトウガ、ユナ
ガ、タバコガ、マメヅウムシ、ヤガ、モンシ
ロウコウ、フリゲムシ、ハマキ、アブラムシ、
カイガラムシ類等の農業害虫、コナジラウ等の
雑草害虫、タバコ類等の防除に極めて有用であ
る。また本発明の殺虫、殺菌剤に *N*-オクタ
ヒシロヘプタジカルベンゾイミド (商品名 *MGK-284*),
N-オクタヒシロヘプタジカルベンゾイミドと *γ*-ピ
リレン酸塩の混合物 (商品名 *MGK-5026*),
サイネジリン 500, オクタクロロジプロピル
エーテル, ビベロニルアトキサイドなどの共
力剤を加えることにより殺虫効果を一層高めるこ
とができる。また本発明の殺虫、殺菌剤に
他の殺虫剤、例えば フェニトロキサシ、
DDVP, タイアジノシ、プロバタス、ピリカ
フェンケオンなどの有機リン剤、*NAC*, *MINC*,
BPMC, *PHC* などのカーボメート剤、ピレ
トリン、アレスリン、フタールスリン、フラ
メトリン、フェノトリン、ペルメトリン、サ

イベルメクトリン、テカメトリン、フェンバレ
レート、フェンプロバネートなどの従来のピ
レスロイド系殺虫剤、カルタップ、クロルフ
エナミジン、メリミルなどの殺菌剤、あるいは
殺菌剤、殺菌剤、殺菌剤、殺菌剤、殺菌剤
を長期間にわたって、肥料その他の農業に混合するこ
とにより、効果のすぐれた長期間組成物が得
られ、労力の省減、薬剤の相乗効果も他
に期待しえるものである。

次に本発明で有効成分として用いる化合物
の合成実施例を示す。

一般式(XI)の酸又はアルコールは既に公知で
あり、一方一般式(XII)を表わすアルコールは
3-フェニル-2-ピリジメチルアルコールの製造に
準じて、例えば図1に従って容易に得られる。

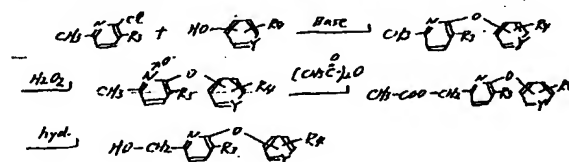


図 1

合成実施例1.

- A) アルコールとカルボン酸ハライドとの反応
によるエステル合成
2,2-ジメチル-3-(2-フルオロ-2-トリフルオロメチル
シクロプロパノイル)カルボン酸クロライド 5.5g を乾燥ベン
ゼン 15 ml に溶解し、これに 3-(2-ピリジメチル
オキシ)-2-フェニル-2-ピリジメチルアルコール 4.6g を
乾燥ベンゼン 20 ml に溶解したものを加え、
さらに縮合剤として乾燥ピリジンを加え、密栓して
室温で一晩放置後ピリジン塩酸塩の結晶を分
別した後、ベンゼン溶液をほうろくで乾燥し、
ベンゼンを減圧下に留去して 3-(2-ピリジメチル
オキシ)-2-フェニル-2-ピリジメチル 2,2-ジメチル-3-(2-フル
オロ-2-トリフルオロメチル)シクロプロパノイル
クロライド 5.4g を得た。

合成実施例2.

- B) アルコールとカルボン酸との反応によりエ
ステルの合成
2,2-ジメチル-3-(4-メチルフェニル)シクロプロパノイル

カルボン酸 4.7g と 3-(2-フェニル-2-ピリジメチル
オキシ)-2-(1-プロピル)-2-ピリジメチルアルコール 4.8g とを
50 ml の乾燥ベンゼンに溶解し、2.2g のジ
シクロヘキシルカルベンジイミドを添加して一晩
密栓放置した。翌日長時間加熱還流して反応
を完結させ、冷却後析出したジシクロヘキシル
炭素を分別した。ろ液を濃縮して得られた
油状物質を 100g のシリカゲルカラムで洗下
せしめて 3-(2-フェニル-2-ピリジメチル)-2-(1-プ
ロピル)-2-ピリジメチル 2,2-ジメチル-3-(4-メチ
ルフェニル)シクロプロパノイルクロライド 2.7g を得た。

合成実施例3.

- C) アルコールのハライドとアルカリ金属カル
ボン酸塩との反応によるエステルの合成
2,2-ジメチル-3-(2-オキシナフタリル-3-イソプロピル)シクロ
プロパノイルカルボン酸のナトリウム塩 5.1g と 3-(2-
ピリジメチルオキシ)-2-ピリジメチルクロライド 4.5g を
ベンゼン 50 ml に懸濁させ、還流下に3時間
窒素気流中で反応させた後、反応液を冷却し
析出する食塩を分別したのち食塩水で充分洗

淨後ほう硝下乾燥し、ベンゼンを減圧下に留
置して ジ-(4-ビロジメチルオキシ)-2-ビロジメチル
2,2-ジメチル-3-(2-オキシ4オキサン-3-イリデンメチル)シクロ
プロパンカルボキシレート 6.7g を得た。

合成実施例4

1) アルコールとカルボン酸の低級アルキルエ
ステルとエニステル交換反応

2,2-ジメチル-3-(4-700-5-アロペンチルオキシ)シクロ
プロパンカルボン酸のメチルエステル 6.6g と 3-(5-
トリフルオロメチル-4-ビロジメチルオキシ)-2-メチル-4-フルオ
2-ビロジメチルアルコール 6.1g を 150°C に加熱す
る。温度が 150°C に達した時にナトリウム
0.25g を加え、メタノールの留去を開始する。
メタノールの留去が停止したら更にナトリウ
ム 0.25g を加え、理論量のメタノールを得る
まで温度を 150°C 前後に保ち前記操作を繰返
し行なう。フラスコ液を冷却しエーテルに
溶解し、エーテル溶液を希塩酸、食塩水、食
塩水で洗淨後ほう硝下乾燥し、エーテルを
減圧下に留置して ジ-(5-トリフルオロメチル-4-ビ

ロジメチルオキシ)-2-メチル-4-フルオ-2-ビロジメチル
2,2-ジメチル-3-(4-700-5-アロペンチルオキシ)シクロ
プロパンカルボキシレート 10.2g を得た。

合成実施例5

E) アルコールのハライドと有機第3級塩基の
カルボン酸塩との反応によるエステル合成
2-(2-700-4-トリフルオロメチル-6-メチルフェニル)イソバ
レリオン酸 6.0g を アセトン 50 ml に溶解し、
これに ジ-(4-700-3-ビロジメチルオキシ)-2-エチル-
2-ビロジメチルプロマイド 6.2g を加える。かく拌
下にトリエチルアミン 4 ml を加え、60~80°C
で3時間反応させたのちエーテルで溶解し、
エーテル溶液を希塩酸、食塩水、食塩水で充
分洗淨後ほう硝下乾燥しエーテルを減圧下に
留置して ジ-(4-700-3-ビロジメチルオキシ)-2-エチル-
2-ビロジメチル 2-(2-700-4-トリフルオロメチル-6-
メチルフェニル)イソバレート 7.0g を得た。

合成実施例6

F) アルコールとハライドとの反応によるエ
ステルの合成

乾燥アセトニトリル 20 ml に水素化ナトリウ
ム (60% in oil) 0.90g を加え、次いで 2-メチ
ル-2-(4-700フェニル)プロピルアルコール 0.7g を
10 ml のアセトニトリルに溶かした溶液を
50°C で滴下した。30分間加熱還流したのち
ジ-(4-ビロジメチルオキシ)-2-ビロジメチルプロマイド
6.0g を 10 ml のアセトニトリルに溶かした
溶液を10分間で滴下し、さらに1時間加熱還
流した。室温まで冷却後、水を加え、トルエ
ンにて抽出した。トルエン抽出液を飽和食塩
水で洗淨後、ほう硝下乾燥した。減圧下にト
ルエンを留去して得られた粗エーテルをシリ
カゲル 100g のカラムクロマトグラフィに
より精製し、ジ-(4-ビロジメチルオキシ)-2-ビロジメ
チル 2-メチル-2-(4-700フェニル)プロピルエーテル
6.1g を得た。

合成実施例7

50% NaOH 水溶液 15.0g、2-メチル-2-(2-メチル
4-イソプロピルフェニル)プロピルプロマイド 6.0g、ジ
フェニル-2-メチル-2-ビロジメチルアルコール 6.6g、

および テトラアチルアンモニウムプロマイド 1.1g
を加え、80°C にて1時間加熱かく拌した。室
温まで冷却後、水を加え、ベンゼンにて抽出
し水洗した。ベンゼン抽出液をほう硝下乾燥
後、減圧下にベンゼンを留去し得られた粗
エーテルをシリカゲルのカラムにて精製して
ジフェニル-2-メチル-2-ビロジメチル 2-メチル-
2-(2-メチル-4-イソプロピルフェニル)プロピルエーテル
8.0g を得た。

次に本発明によつて提供される組成物があ
ることをより明らかにするため
効果の試験成績を示す。

試験例1. 殺虫による殺虫試験

本発明の化合物の 0.2% 白灯溶液 (A)、0.2%
とサイネピリン 500 0.2% の白灯溶液 (B)、
0.1% とフタールスリン 0.1% の白灯溶液 (C)
及びアレスリン、フタールスリンのそれぞれ 0.2%
の白灯溶液とフマイエドエの蒸下仰紙等と
並べた試験薬剤の相対有効度を算出し、更に必

時間後の収収率を次のとおり示す。

(1)内は4時間後の収収率を示す。

供試薬剤	(A)	(B)	(C)
アリスリン	1.00 (26)	—	—
79-アリスリン	2.55 (34)	—	—
(1)	2.58 (100)	2.70 (100)	2.49 (100)
(2)	2.50 (100)	2.27 (100)	2.30 (100)
(3)	2.71 (100)	2.93 (100)	2.58 (100)
(4)	2.44 (100)	2.52 (100)	2.40 (100)
(5)	2.56 (100)	2.64 (100)	2.43 (100)
(6)	2.72 (100)	2.89 (100)	2.51 (100)
(7)	2.35 (100)	2.08 (100)	2.32 (100)
(8)	2.67 (100)	2.56 (100)	2.55 (100)
(9)	2.48 (100)	2.50 (100)	2.37 (100)
(10)	2.51 (100)	2.55 (100)	2.42 (100)
(11)	2.29 (100)	2.06 (100)	2.23 (100)
(12)	2.64 (100)	2.59 (100)	2.44 (100)
(13)	2.68 (100)	2.53 (100)	2.47 (100)
(14)	2.14 (90)	2.71 (100)	2.25 (100)
(15)	2.25 (99)	2.97 (100)	2.24 (100)
(16)	2.36 (100)	2.14 (100)	2.30 (100)
(17)	1.97 (12)	2.25 (100)	2.16 (92)
(18)	2.53 (100)	2.60 (100)	2.49 (100)
(19)	2.28 (100)	2.23 (100)	2.27 (100)

供試薬剤	(A)	(B)	(C)
(20)	2.21 (99)	2.85 (100)	2.20 (100)
(21)	2.48 (100)	2.09 (100)	2.41 (100)
(22)	2.35 (100)	2.22 (100)	2.32 (100)
(23)	2.29 (100)	2.06 (100)	2.27 (100)
(24)	1.85 (78)	2.17 (92)	2.05 (89)
(25)	2.26 (100)	2.21 (100)	2.33 (100)
(26)	2.38 (100)	2.14 (100)	2.34 (100)
(27)	2.40 (100)	2.30 (100)	2.27 (100)
(28)	2.04 (89)	2.33 (100)	2.16 (91)
(29)	2.57 (100)	2.49 (100)	2.40 (100)
(30)	2.54 (100)	2.51 (100)	2.42 (100)
(31)	2.25 (92)	2.78 (100)	2.21 (99)
(32)	1.91 (84)	2.47 (100)	2.08 (92)
(33)	2.23 (100)	2.92 (100)	2.24 (100)
(34)	1.88 (78)	2.46 (97)	1.96 (90)
(35)	2.07 (90)	2.43 (100)	2.13 (99)
(36)	1.77 (70)	2.05 (89)	1.98 (90)
(37)	1.80 (80)	2.14 (99)	2.03 (92)
(38)	2.12 (92)	2.47 (100)	2.17 (100)
(39)	2.60 (100)	2.86 (100)	2.45 (100)
(40)	2.33 (100)	2.12 (100)	2.24 (100)
(41)	1.98 (87)	2.99 (100)	2.16 (99)
(42)	1.74 (72)	2.05 (92)	2.09 (87)
(43)	1.86 (75)	2.22 (99)	2.10 (99)
(44)	2.01 (90)	2.40 (97)	2.15 (100)

供試薬剤	(A)	(B)	(C)
(45)	2.25 (100)	2.41 (100)	2.30 (100)
(46)	2.04 (86)	2.69 (100)	2.09 (89)
(47)	1.81 (70)	2.98 (97)	1.97 (90)
(48)	2.40 (100)	2.38 (100)	2.31 (100)
(49)	2.12 (91)	2.80 (100)	2.16 (100)
(50)	1.67 (70)	2.84 (87)	1.90 (90)
(51)	1.92 (90)	2.91 (90)	2.02 (89)
(52)	2.38 (100)	2.27 (100)	2.33 (100)
(53)	2.16 (99)	2.88 (100)	2.20 (100)
(54)	2.30 (100)	2.07 (100)	2.24 (100)
(55)	1.67 (92)	2.15 (97)	1.89 (89)
(56)	2.30 (100)	2.94 (100)	2.28 (100)
(57)	2.15 (99)	2.83 (100)	2.21 (100)
(58)	2.27 (100)	2.16 (100)	2.24 (100)
(59)	2.17 (100)	2.80 (100)	2.22 (100)
(60)	2.28 (100)	2.07 (100)	2.25 (100)
(61)	1.93 (78)	2.41 (100)	2.07 (90)
(62)	2.38 (100)	2.25 (100)	2.31 (100)
(63)	1.80 (82)	2.52 (99)	1.94 (89)
(64)	2.26 (100)	2.19 (100)	2.23 (100)
(65)	1.94 (89)	2.93 (100)	2.12 (99)
(66)	2.27 (100)	2.30 (100)	2.24 (100)
(67)	1.88 (78)	2.45 (92)	2.05 (92)
(68)	2.07 (99)	2.90 (100)	2.18 (100)
(69)	1.94 (78)	2.76 (99)	2.07 (100)

供試薬剤	(A)	(B)	(C)
(70)	2.07 (89)	2.87 (100)	2.16 (100)
(71)	2.38 (100)	2.40 (100)	2.33 (100)
(72)	2.04 (97)	2.91 (100)	2.17 (100)
(73)	2.51 (100)	2.63 (100)	2.44 (100)

試験例2. 燻蒸による収収試験

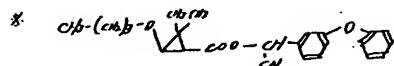
収収成分として、25%を含有する収収標準を
作り、アリスリンの収収を蒸下収収とし、その
効果と試験した。この実験は収収標準 16 倍
(1951 年) 第 176 頁、表 1、勝田等の方法に従
い、前記標準の相対有効度を算出したところ
次のとおりである。供試薬剤は前記有効成分
配合のものを用いた。

供試薬剤	70ポイント (%)	70ポイント (%)	70ポイント (%)
アリスリン	1.00	1.00	1.00
(2)	1.78	1.81	1.85
(6)	1.90	1.74	1.78
(11)	1.54	1.57	1.60
(15)	1.49	1.53	1.57
(20)	1.61	1.64	1.67
(24)	1.03	1.08	1.41

供試薬剤	70ピット4	70ピット5	70ピット6
(21)	160	164	168
(22)	147	153	157
(23)	148	142	145
(24)	156	160	163
(25)	167	170	175
(26)	140	144	148
(27)	158	161	164
(28)	147	150	153
(29)	141	145	149
(30)	153	157	160
(31)	175	176	201

試験例10. 飯量減下法による殺虫試験

対象化合物及び本発明化合物の各々のアセトン溶液をマイワロウジにて、感受性及びsuper-kdr系イニエ生成虫の胸部背板に施用し、24時間後の死亡率から対象化合物に対する相対殺虫力及び化合物に對する抵抗性も求めたところ次の如くである。



参考例10.

本発明化合物(14) 20部にソルベールSM-200 (東洋化学産業商標名) 10部、キシローン 70部を加えて攪拌し混合溶解して 20%乳剤を得る。

参考例11.

本発明化合物(14) 20部、レスメトリン 21部、ボフタクロロジアロピニール 15部を精製石油 20部に溶解し、エアナー容器に充填し、バンプ部を取り付けた後、バンプ部を通して噴射剤(炭化石油ガス) 70部を加圧充填してエアナーを得る。

参考例12.

本発明化合物(22) 25g, DHT 1.5gを除去剤抽出粗粉、木粉、デンプン等の収収媒を用基剤 920gに均一に混合し、公知の方法によって収収媒を得る。

参考例13.

本発明化合物(29) 14g, HGK-5026 10gを収収媒用基剤 986gに均一に混合し、公知の

供試化合物	相対殺虫力		抵抗性比
	感受性100%	super-kdr系	
対象化合物	50	1	50
(1)	220	200	1.2
(6)	305	240	1.3
(2)	210	180	1.2
(22)	180	150	1.2
(25)	150	100	1.5
(27)	185	80	2.3
(30)	180	155	1.2
(20)	205	160	1.3
(21)	200	100	2.0

法に薬剤化の実施例を示すが、薬剤化にあたっては一般農薬に準じて何らの時期と条件も必要とせず、当業技術者の熟知せる方法によって調製される。

参考例1.

本発明化合物(11) 20部に白灯油を加えて全体を 100部として 20%油剤を得る。

参考例2.

本発明化合物(14) 20部とジペロニルブトキサイド 20部に白灯油を加えて全体を 100部として油剤を得る。

方法によって収収媒を得る。

参考例7.

本発明化合物(57) 20部とクレー 997部をよく粉砕混合して 20%粉剤を得る。

参考例8.

本発明化合物(65) 20部、硅藻土 25部、クレー 20部、ラウリル硫酸ナトリウム 5部、カルデキシメチルセルローズ 2部を粉砕混合して水和剤を得る。

試験例4.

ヒメアザミアザミの卵数を示した一向の5~6葉期の大根に参考例3によって得られた乳剤のうち本発明化合物(21),(22),(23),(24),(25),(26),(27),(28),(29),(30)および(18)を含む各々の乳剤の水による 1000倍希釈液を 100g/反から散布した。2日後の寄生率調査で散布前葉の1/2以下に各区共に減少していた。

試験例5.

参考例3で得られた乳剤のうち本発明化合物

(2), (7), (11), (19), (27), (35), (43), (47), (59), (62) および (70) の 2000倍希釈液にかんらんを葉に散布する。5日間経過後、葉を乾燥後シャーレに入れコトウムシの健全幼虫10頭を放飼した。その供試虫の放飼は必要経費を、5日後の2回行ない、4時間後の死亡率を求めた。

供試薬剤	濃度当量	5日後
イソプロパノール	20 (4)	5 (4)
(4)	100	100
(7)	100	75
(11)	100	100
(19)	75	85
(27)	70	85
(35)	70	80
(43)	85	75
(47)	75	85
(59)	100	90
(62)	75	90
(70)	70	80

試験例6.

鉢植エノリウをへ殺虫成分を通用する/日前に1本の木に対してアブラムシを約20匹寄

着例3で得られた薬剤(1), (3), (8), (13), (16), (25), (30), (38), (41), (46) および (72) を水で有効成分100ppmに希釈した濃液をターナー・テストで1鉢あたり10ml散布し、10日後施明体上のニセナミハガニの寄生数を調査した。その結果、いすれの本発明組成、殺虫剤において本発明組成剤にまさる殺虫効果は認められなかった。

供試薬剤	10日後の1鉢あたりの成虫数
γ-ピレトリン(参照剤)	27
(1)	4
(3)	0
(8)	3
(13)	3
(16)	6
(25)	2
(30)	7
(38)	4
(41)	3
(46)	0
(72)	1
無処理	145

をせしめ、参考例5により得られた水加剤のうち(5), (10), (18), (21), (27), (29), (37), (52), (57), (65) および (72) の 2000倍希釈液を散布した葉へ圧縮空気スプレー法で10ml/鉢あたり散布し2日後の被害度を観察した。その結果、いすれにより被害度の増大は認められなかった。

試験例7.

参考例7により得られた(8), (12), (17), (23), (24), (30), (38), (53), (57), (61) および (67) の各々の薬剤を直径1cmの薄板ガラスシャーレ底面に22/100割合で均一に散布し、底面約1cmを残してバターを凝結面に塗布する。その中にチャバネツヤブリ成虫を1群ハビとして放ち、10日間経過後新しい成虫にツヤブリを移せば10日後にはいすれの薬剤により70%以上のツヤブリを殺虫することができた。

試験例8.

播種5日後の鉢植エノリウシイソゲンタ菜に1葉あたり10頭のニセナミハガニを寄生せしめ27℃恒温室で保管する。6日後、参

試験例9.

コイを対象として用い、告示農政第2725号(昭和40年11月25日)登録に対する毒性試験法に準じて行ない、本発明化合物(1), (4), (18), (46), (50), (62), (55), (57), (64) および (71) の TLM 98 (ppm) を求めたところいすれにおいて0.2以上であった。

特許出願人

勝田 純郎

